

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 63-178193

(43) Date of publication of application : 22.07.1988

---

(51) Int.CI. C09K 9/00

---

(21) Application number : 62-010188 (71) Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22) Date of filing : 20.01.1987 (72) Inventor : AOKI YUICHI  
YOSHIDA MOTOAKI  
TAKIGAWA AKIO

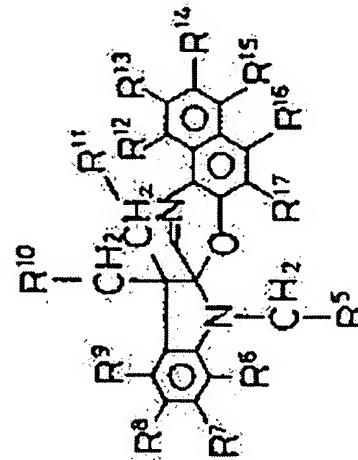
---

(54) PHOTOCROMIC COVERING COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To provided a photochromic covering composition which rapidly develops and extinguishes a color, by using a urethane composition for forming a paint matrix, into which a photochromic organic compound is incorporated.

CONSTITUTION: A photochromic organic compound such as a compound of the formula (wherein R5 to R17 are each H, an organic group of atoms, carboxyl, amino, nitro or halogen) is incorporated into a urethane composition which will form a paint matrix, thus giving a photochromic covering composition. An example of a suitable urethane composition which will form paint matrix is a composition comprising at least one compound selected from an adduct of a non-yellowing diisocyanate, an isocyanurate, etc., at least one compound selected from a polyester having a plurality of hydroxyl groups in a molecule, a polyether, etc., and a curing catalyst (e.g., triethylenediamine).




---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-178193

⑪ Int.Cl.  
C 09 K 9/00識別記号  
C-6755-4H

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑤ 発明の名称 フォトクロミック性を有する被覆用組成物

⑪ 特願 昭62-10188

⑪ 出願 昭62(1987)1月20日

⑦ 発明者 青木 裕一 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

⑦ 発明者 吉田 元昭 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

⑦ 発明者 滝川 章雄 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

⑪ 出願人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地

⑪ 代理人 弁理士 重野 剛

## 明細書

## 1. 発明の名称

フォトクロミック性を有する被覆用組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物とフォトクロミック性有機化合物とを含むことを特徴とするフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(2) 前記ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物が下記a、b及びc、即ち

a. 無黄変性ジイソシアネートのアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビューレット、カルボジイミドより選ばれる少なくとも一種及び/又はそのマロン酸、アセト酢酸、またはメチルエチルケトオキシムによるブロック体。

b. 平均分子量300~3000で、水酸基を一分子内に複数個有したポリエステル、ポリエーテル、ポリカブロラクトン、ポリカーボネートより選ばれる一種若しくは二種以上。

## c. 硬化触媒。

を含んでなる特許請求の範囲第1項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

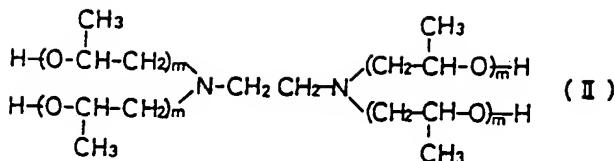
(3) 前記ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物が、下記d及びe即ち

d. 無黄変性ジイソシアネートより選ばれる一種若しくは二種以上と、分子量100~1000のポリエステル、ポリエーテル、ポリカブロラクトン、ポリカーボネートより選ばれる一種若しくは二種以上のジオールとの反応によって生成した平均分子量3000~6000のイソシアネート末端のポリウレタンブレポリマー、あるいはそのマロン酸、アセト酢酸、またはメチルエチルケトオキシムによるブロック体。

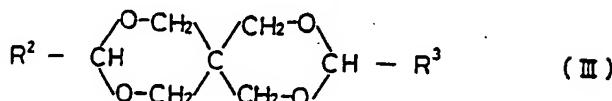
e. 下記一般式(I)、(II)、(III)より選ばれる1種もしくは2種以上。

(R')<sub>n</sub>-N-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3-n</sub> (1)

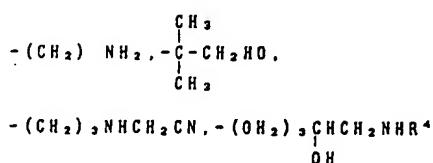
(式中、nは0又は1、R'は、C1~6の炭化水素基)



(式中、mは1~10の整数)



式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、相互に等しい又は異なった下記より選ばれる一種もしくは二種以上



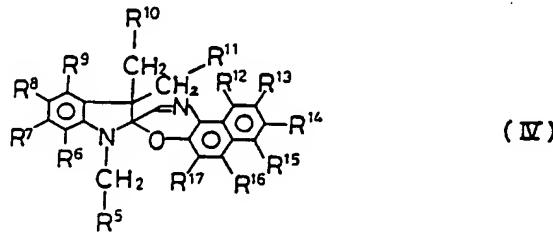
ここでR<sup>4</sup>は炭化水素基

を含んでなる特許請求の範囲第1項記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(4) 前記無黄変性ジイソシアネートが、ヘキ

くは二種以上である特許請求の範囲第2項記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(5) フォトクロミック性有機化合物が、下記一般式 (IV)



(式中、R<sup>5</sup>~R<sup>17</sup>は、水素、有機原子団、カルボキシル基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子より選ばれる相等しい又は異なる基)で示されるものである特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれか1項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(6) 前記被覆用組成物が紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤より選ばれる1種もしくは2種以上を含む特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれか1項に記載のフォトクロミック性を有

サメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4、4'-(ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リシンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートより選ばれる一種もしくは二種以上である特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(5) 前記ポリエステルがアジピン酸エステルである特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する組成物。

(6) 前記ポリエーテルがオキシテトラメチレン単位を含んだものである、特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(7) 前記ポリカーボネートが-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCO-を繰り返し単位として含む特許請求の範囲第2項又は第3項記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(8) 前記硬化触媒が3級アミン化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物より選ばれる一種若し

する被覆用組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、フォトクロミック特性を有する被覆用組成物に関し、特に発消色速度の速い該被覆用組成物に関する。

#### 【従来の技術】

従来、フォトクロミック特性を有する被覆物としては、メガネレンズ用としてシリコーン系表面硬化塗料にフォトクロミック性有機化合物を添加して基板上に塗布したものが知られている。この方法によれば、基板中に混合する方法と異なり、厚味差のために濃度ムラが出る事を避け得ると云う利点がある。

#### 【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、上記方法におけるシリコーン系表面硬化膜は、架橋密度が高いため、フォトクロミック性有機化合物が動き難く、従って発消色速度が遅くなってしまうという重大な問題点があつた。

## 【問題点を解決するための手段】

上記従来の問題点を解決するために、本発明はフォトクロミック性有機化合物を添加する塗料マトリクス形成用組成物としてウレタン系のものを用いた。

本発明においてウレタン系塗料マトリクス形成用組成物として好適な一例として、下記a、b及びc、即ち

a. 無黄変性ジイソシアネートのアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビューレット、カルボジイミドより選ばれる少なくとも一種及び／又はそのマロン酸、アセト酢酸、またはメチルエチルケトオキシムによるブロック体。

b. 平均分子量300～3000で、水酸基を一分子内に複数個有したポリエステル、ポリエーテル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートより選ばれる一種若しくは二種以上。

c. 硬化触媒。

を含んでなるものが挙げられる。

トリクスが軟くなつて傷がつき易くなり、また、塗料粘度が高くなりすぎて操作上の困難が発生する。

使用できるポリオールとしてはポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカプロラクトン系、ポリカーボネート系等が適当であるが、特に、ポリエステル系としてはアシビン酸エステルを使用したもの、ポリエーテル系としてはオキシテトラメチレングリコール単位を含むもの、例えば、ポリオキシテトラメチレングリコールや、1,4-ブタジオールとプロピレンオキシドの反応より成るポリエーテル等、ポリカーボネート系としては1,6-ヘキサンジオールとホスゲンの反応で生成したものなどが好ましい。これらの中でも、アシビン酸系の低分岐ポリエステルポリオール及びオキシテトラメチレングリコール単位を含むポリエーテルポリオールが特に好ましい。

以上に述べたジイソシアネートプレポリマーとポリオールとの混合物に硬化触媒を加える。硬化触媒としては、三級アミン化合物、有機錫化合物

本発明に使用できる無黄変性ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジシイソシアネート、リジンジイソシアネートなどが好ましい。これらのジイソシアネートは、数分子を種々の方法で結合させてプレポリマーとしたアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビューレット、カルボジイミドなどで用いることが物性上も作業性の点からも好ましいが、これらの内でも、ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレットが最も好ましい。

イソシアネートプレポリマーを使用する場合には適当なポリオールとの二成分系として塗料を調整するが、ここで用いるポリオールは、平均分子量300～3000、より好ましくは500～1000が適当である。平均分子量が300を下回ると生成したポリウレタンマトリクスが固くなつてしまい、発消色速度が遅くなる。平均分子量が3000を越えると生成したポリウレタンマ

トリクスが軟くなつて傷がつき易くなり、また、塗料粘度が高くなりすぎて操作上の困難が発生する。

使用できるポリオールとしてはポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカプロラクトン系、ポリカーボネート系等が適当であるが、特に、ポリエステル系としてはアシビン酸エステルを使用したもの、ポリエーテル系としてはオキシテトラメチレングリコール単位を含むもの、例えば、ポリオキシテトラメチレングリコールや、1,4-ブタジオールとプロピレンオキシドの反応より成るポリエーテル等、ポリカーボネート系としては1,6-ヘキサンジオールとホスゲンの反応で生成したものなどが好ましい。これらの中でも、アシビン酸系の低分岐ポリエステルポリオール及びオキシテトラメチレングリコール単位を含むポリエーテルポリオールが特に好ましい。

以上に述べたジイソシアネートプレポリマーとポリオールとの混合物に硬化触媒を加える。硬化触媒としては、三級アミン化合物、有機錫化合物

物、有機亜鉛化合物等が好ましいが、たとえば三級アミン化合物としては、トリエチレンジアミン、N,N,N',N',N"-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N,N,N',N',N"-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレントリアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルエーテル、N,N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン、メチレンビス(ジメチルシクロヘキシル)アミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルセチルアミン、N,N-ジメチルヘキサデシルアミン、N,N',N"-テトラメチル-1,3ブタジシアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(2-ジメチルアミノエチル)モルホリ

ン、4,4-オキシジエチレンジモルホリン、N,N'-ジエチルビペラジン、N,N'-ジメチルビペラジン、N-メチル-N'-ジメチルアミノエチルビペラジン、2,4,6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール、テトラメチルグアニジン、3-ジメチルアミノ-N,N-ジメチルプロピオニアミド、N,N,N',N'-テトラ(3-ジメチルアミノプロピル)メタンジアミン、N,N-ジメチルアミノエタノール、エトキシ化ヒドロキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ジアミノ-2-プロパノール、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、1,4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)イミダゾール、3,3-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン、1,8ジアゾビシクロ(5,4,0)-ケンデセン-7、N-メチル-N'-ヒドロキシエチルビペラジン等を挙げることができ、有機錫化合物としては、オクチル酸錫、ジブチル錫シアセート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫メルカブチド、ジメチル錫オカルボキシレート、ジメチル錫ジマレート、ジオクチル錫メルカブチド、ジオクチル錫オカルボキシレート等を挙げることができ、有機亜鉛化合物としては、オクチル酸亜鉛やナフテン酸亜鉛等を挙げができる。

ウレタン系塗料マトリクスを形成する為の組成物としては上記したイソシアネートプレポリマーとポリオールを含んだもの他に、ジイソシアネートとポリオールをあらかじめ反応させて末端がイソシアネート基であるポリウレタンプレポリマーとしておき、これを低分子量架橋剤で架橋せるタイプのものも使用できる。

これに使用できるポリウレタンプレポリマーは前記の様な無変性シイソシアネートを当量以上、好ましくは当量の2倍以上使用してポリオールと反応させて使用する。特に好ましいイソシアネートとしては、ポリウレタンプレポリマーの結

晶化及び相溶性を考慮すればイソホロンジイソシアネートが挙げられる。使用するポリオールも結晶化を考慮すればポリエーテル系のものが特に好ましく、一分子内に水酸基を2個有したポリオキシテトラメチレングリコールが最も好ましい。このポリエーテルジオールの分子量は100～1000の範囲内にあることが好ましい。分子量が100以下であれば結晶しやすくなり、また、最終的に生成するプレポリマーの分子量が大きくなりにくうことからマトリクスが固くなり、発泡速度が遅くなる。分子量が1000以上のポリエーテルジオールを使用した場合には原料ポリエーテルジオールの粘度が高すぎて操作性が悪くなり、最終的に生成したポリウレタンプレポリマーの粘度も高くなりすぎて場合によってはゲル化する。

生成したポリウレタンプレポリマーの平均分子量は3000～6000の範囲内にあることが好ましい。3000より低い場合にはマトリクスが固くなりすぎ、6000より高い場合には粘度が

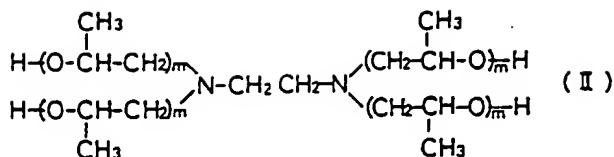
高くなりすぎて作業性が落ちる。

以上に述べたポリウレタンプレポリマーの末端はイソシアネート基となっており、これは塗料を長寿命化する為にブロックすることもできる。別のタイプで前述したジイソシアネートプレポリマーに關してもブロックしたものを用いることができる。ブロッキング剤としては、フェノール、アルコールなど一般に使用されるものがここでも使用できるが、フォトクロミック性有機化合物の耐熱性及び基板がプラスチックである場合を考慮すれば、比較的低温でブロッキング剤のはずれる、アセト酢酸、マロン酸、メチルエチルケトオキシム等を用いてブロックしたものが好ましい。

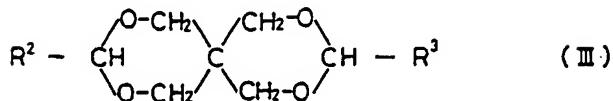
末端がイソシアネート基であるポリウレタンプレポリマーは通常用いられるジアミン架橋剤で架橋させることもできるが、下記一般式(I)、(II)、及び(III)



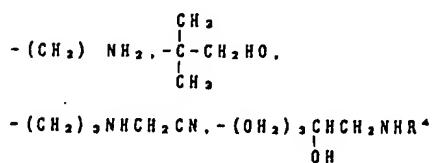
(式中、nは0又は1、R'は、C1～6の炭化水素基)



(式中、mは1~10の整数)



式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、相互に等しい又は異なった下記より選ばれる一種もしくは二種以上



ここでR<sup>4</sup>は炭化水素基

で示されるポリオール又はポリアミン化合物が最も好ましい。

以上述べてきた様々なポリウレタン系塗料マト

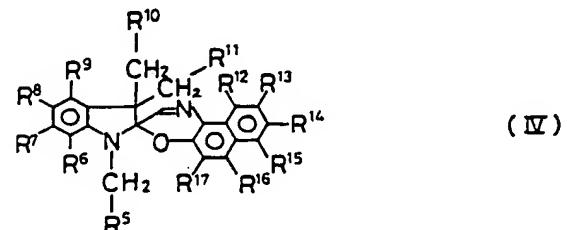
[3H]-ナフト[2,1-b](1,4)オキサジン]、1-ベンジル-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3-[3H]-ナフト[2,1-b](1,4)オキサジン]、1-(P-メトキシベンジル)-3,3-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-[3H]-ナフト[2,1-b](1,4)オキサジン]、1-(P-メチルベンジル)-3,3'-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-[3H]-ナフト[2,1-b](1,4)オキサジン]、1-(P-クロルベンジル)-3,3'-ジメチルスピロ[インドリノ-2,3'-[3H]-ナフト[2,1-b](1,4)オキサジン]等が好ましい。

本発明組成物には、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤などを添加することもできる。これによって塗膜の劣化を防止し、かつ、フォトクロミック特性を有する有機化合物の分解をも防止できる。

紫外線吸収剤としては2-ヒドロキシ-4-メ

リクス形成用組成物にフォトクロミック性有機化合物を混合、溶解させる。

使用できるフォトクロミック性有機化合物としては、スピロビラン、スピロオキサジン、水銀ジチゾネート、アゾベンゼン、ビオロゲンなど、本発明ポリウレタン系塗料組成物に添加して溶解するものならば何でも良いが、特に、下記一般式(IV)



(式中、R<sup>5</sup>~R<sup>17</sup>は、水素、有機原子団、カルボキシル基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子より選ばれる相等しい又は異なる基)

で示されるインドリノスピロナフトオキサジンを使用する事が好ましい。中でも特に、1,2,3-トリメチルスピロ[インドリン-2,3'-

トキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類；エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート類が挙げられる。

光安定剤としては、ニッケル錯塩や、ヒンダードアミン系化合物が挙げられる。

酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-P-クレゾール、2または3-tert-

－ブチル－4－メトキシフェノール、ステアリル－β－(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール) 4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチルデン-ビス-(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) メタン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-*tert*-ブチ

ルエン、キシレン、エチルベンゼンの様な炭化水素、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-プロピル、酢酸イソブチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸イソブチル等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキシルケトン等のケトン類、酢酸セロソルブ、ジエチルグリコールジアセテート、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、モノメチルエーテルアセテート等のエーテルエステル類、シアセトンアルコール、*tert*-アミルアルコール等の三級アルコール等が挙げられる。

これらの溶剤は0～60%の範囲で添加できるが、添加する量は塗料全体の粘度を考慮して決める必要がある。添加量が多すぎると粘性が低下して膜厚が薄くなりすぎる。

以上の様にして調整したフォトクロミック化合物含有ポリウレタン塗料は、透明基板上に塗布

ルフェニツージートリデシル) ホスファイト等を挙げることができ、これらは単独でも、あるいは2種以上併用しても良く、特に、光安定剤と酸化防止剤の組合せで、前記フォトクロミック性有機化合物の10%～100%の範囲で添加することが好ましい。

本発明におけるポリウレタン系樹脂組成物には流れ性を改善する為のレベリング剤や消泡剤、増粘剤等を添加することもできる。レベリング剤としてはたとえばフロロアルキル基やポリジメチルシロキシ基を有する界面活性剤を用いることができるが、特に、セルロースアセトブチレートが有効である。消泡剤としては一般に用いられるシリコーン系のものが好ましく、増粘剤としては、たとえばヒマシ油系のものがチクソトロピーを賦与しうる点で有効である。これらの添加剤は塗料全体に対して0.01～10%の範囲で添加できる。また、溶剤によって希釈して用いることも可能であり、これに使用できる溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ト

され、硬化される。塗布法は、スプレー、浸漬、カーテンコート、ロールコート等種々可能であり、用途に応じて決定すると良い。硬化は、室温～130℃の範囲で行なわれるが、これは基板の耐熱性と塗料の硬化性とから決定する。

本発明組成物を塗布される透明基板としてはどの様なものでも適用でき、ガラス、プラスチック等適用範囲は広い。例えばプラスチックの場合、塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、コポリ(テトラフロロエチレン-ヘキサフロロプロピレン)、セルロースアセテート、セルロースアセトブチレート等、あらゆる基板に対して良好に接着する。

また例えば、前記基板が、例えば偏光特性を有していたり、或る角度からのみ透視できる配向板を内蔵していたり、表面が防曇特性を有していたりしているものでも、本発明組成物を添付することは可能である。

また、本発明組成物によってフォトクロミック性を有した被覆を有したフィルム又はシートを作製しておき、これを他の基板、例えば防疊特性を有したものにラミネートすることも可能であり、たとえば片面にポリシロキサン系又はアクリル系のハードコートを施した基板の反対面に本発明組成物を用いてフォトクロミック性被覆を形成しておき、これを防疊性を有したフィルム又はシートに貼りつけることもできる。本発明組成物によって形成されたポリウレタン被覆は熱圧着することが可能であり、特に接着剤を使用する必要はないが、ホットメルトフィルム等を使用しても良い。また、基板同志を貼り合わせて片面にフォトクロミック特性を有し、片面に防疊性を有した複層体とすることもできる。

## 【作用】

本発明組成物によれば、フォトクロミック性化合物がポリウレタンマトリクスに溶解している層を形成することができるので、高速の発消色性が実現できる。

る。またメチルイソブチルケトンをMIBKと略記する。

## (3) 片面に防疊性被覆を有したポリカーボネート板の作製

下塗りにはグリシジルメタクリレート(50重量部)と2-ヒドロキシエチルメタクリレート(50重量部)を共重合させた共重合体に硬化触媒とフローコントロール剤と溶媒としてエチルセロソルブを加えて塗料化したものをプライマーとして用いる。このプライマーを1mm厚のポリカーボネート板(PC板)に塗布し110~130℃で30分間加熱硬化させる。

上塗りにはアーグリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物(10重量部)にポリオキシエチル化ソルビトール(50重量部)とグリシジルメタクリレートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合部(40重量部)を加えた混合物にポリオキシエチレンアルキルアリール型界面活性剤(ライオン油脂社製リボノックスNCN)と硬化触媒、フローコントロール剤と溶

## 【実施例】

以下、実施例について説明する。

## (1) イソシアネート末端ポリウレタンポリマーの調製

第1表に示した様な組合せでポリウレタンポリマーを調製した。フラスコ中にポリオールを所定量注ぎ込み、窒素気流下で加熱し乍ら搅拌して脱水した後に反応触媒として少量のジブチル錫ジラウレートを添加して良く混合し、60℃に保温しつつ、搅拌し乍らジイソシアネートを滴下し、滴下終了後も5時間搅拌を続けて反応を完結させた。

## (2) フォトクロミック性ポリウレタン塗料の調製

実施例1で調製したイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマー及び、硬化剤、また、他のイソシアネートプレポリマーとポリオールを組み合わせて第2表に示した組成のポリウレタン塗料を調製した。第2表中、酢酸セルロースを酢セロと略記し、メチルエチルケトンをMEKと略記す

媒としてエチルセロソルブを加え塗料化したもの用いる。

下塗りで塗布されているPC板に当該上塗りを塗布し130℃で1時間熱硬化させると優れた防疊性、付着性を有する被覆が形成される。下塗りおよび上塗りの硬化後厚みはそれぞれ2μmおよび10μmである。

## (4) フォトクロミックポリウレタン被覆物の作製

基板としてガラス板(G)、厚味0.5mmのポリカーボネート板(PC)、上記項目(3)で作製した防疊被覆を有したポリカーボネート板(AFPC)、セルロースアセテートの表面を苛性ソーダ水溶液で加水分解したもの(三立電気紡製:ディムレス:D)、厚味125μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)、厚味2mmのCR-39板、厚味2mmの塩ビ製シート(PVC)、厚味125μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにプライマー(TF:信越化学製)処理をしてシリコーン系ハードコート

(X-12-2150:信越化学製)を施したもの(HPET)を準備し、第3表に示す様な組合せでポリウレタン塗料を塗布し、それぞれの条件で硬化させた。ハードコート及び防曇被膜を施した板及びフィルムに関しては、それらの反対面に塗布した。

完成したポリウレタン被覆物はポリウレタン側からの太陽光照射に於いて数秒以内に発色し、太陽光を遮断すると数秒以内に消色した。基材にセルロースアセテートの表面を加水分解したもの、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート及びCR-39を使用したものに関しては、逆面からの太陽光照射に於いても良好に発色した。

(5) ポリウレタン積層物と他基材との貼り合せ

上記(4)で作製したポリウレタン積層物と他基材とを貼り合せた。組合せ及び条件は第4表の通りである。完成したラミネート体は太陽光下で良好な発消色を示した。

第1表：ポリウレタンプレポリマー組成表

プレポリマー No.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
ジイソシアネート 量	ヘキサメチレンジイソシアネート 1000	ヘキサメチレンジイソシアネート 1000	イソホロンジイソシアネート 1000	イソホロンジイソシアネート 1000	イソホロンジイソシアネート 1000	4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 1000
ポリオール 量	ポリオキシテトラメチレンジオール (テラタン650) 1900	ポリカーボネートジオール (DN-983) 2000	ポリオキシテトラメチレンジオール (テラタン650) 1400	ポリエステルジオール (デスマフェン850) 900	ポリカブロクタンジオール (トーン0200) 1000	ポリオキシテラメチレンジオール (テラタン650) 1000

注：テラタン650<sup>®</sup> : E.I.DuPont de Nemours & the Co. 製

DN-983<sup>®</sup> : 日本ポリウレタン製

デスマフェン850<sup>®</sup> : バイエルA. G. 製

トーン0200<sup>®</sup> : Union Carbide Corp. 製

第2表：ポリウレタン塗料組成表（その1）

塗料No.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-10
プレポリマー No. 量	P-1 320	P-2 250	P-3 180	P-3 240	—
硬化剤 名 称 量	トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン 30	トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン 20	トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン 15	トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン 25	—
ジイソシアネット プレポリマー 名 称 量	—	—	—	—	HDIビューレット (スマッシュルN3200) 62
ポリオール 名 称 量	—	—	—	—	ポリエステルポリオール (デスマフエン670) 134
レベリング剤 名 称 量	—	—	—	FC-430 <sup>④</sup> 0.2	FC-430 <sup>④</sup> BP-300 <sup>④</sup> 0.2 2.0
硬化触媒 名 称 量	トリエチルアミン 5	トリエチルアミン 5	トリエチルアミン 5	トリエチルアミン 0.2	ジブチル錫ジラウレート 0.02
フォトクロミック 化合物 No. 量	PC-1 10.5	PC-2 8.1	PC-1 5.85	PC-2 7.95	PC-1 5.88
光吸收剤又は安定剤 又は酸化防止剤 名 称 量	LS-770 <sup>④</sup> 10.5	AO-30 <sup>④</sup> 8.1	LS-770 <sup>④</sup> 5.85	LS-770 <sup>④</sup> 7.95	LS-770 <sup>④</sup> 5.88
溶剤 名 称 量	キシレン/酢セロ/MEK =1/1/1 120	同 左	同 左	キシレン/酢セロ/t-ア ミルアルコール=1/1/4 85	キシレン/ジアセトンア ルコール=1/1 55
Total	506.5	374.3	282.55	379.05	270.86

第2表：ポリウレタン塗料組成表（その2）

塗料No.	C-12	C-14	C-16	C-20	C-22
プレポリマー No. 量	—	—	—	—	—
硬化剤 名 称 量	—	—	—	—	—
ジイソシアネット プレポリマー 名 称 量	HDIビューレット (スマッシュルN3200) 78	IPDIイソシアヌレート IPDI-T1890/1000 <sup>④</sup> 140	HDIアダクト コロネットEH <sup>④</sup> 124	HMDIアダクト バーノックDN-950 <sup>④</sup> 164	ブロックイソシアネット デスマッシュルLS-2800 <sup>④</sup> 450
ポリオール 名 称 量	ポリカブロラクトンジ オール(トーン0200) 113	ポリエーテルポリオール (テラタン650) 187	ポリエーテルポリオール (デスマフエン670) 247	ポリエーテルポリオール (テラタン650) 154	ポリエステルポリオール (デスマフエン670) 479
レベリング剤 名 称 量	FC-430 <sup>④</sup> BP-300 <sup>④</sup> 0.15 1.5	FC-430 <sup>④</sup> BP-300 <sup>④</sup> 0.3 3.0	FC-430 <sup>④</sup> BP-300 <sup>④</sup> 0.4 4.0	FC-430 <sup>④</sup> BP-300 <sup>④</sup> 0.3 3.0	FC-430 <sup>④</sup> BP-300 <sup>④</sup> 0.9 9.0
硬化触媒 名 称 量	オクチル酸亜鉛 0.30	オクチル酸亜鉛 0.3	ジブチル錫ジラウレート 0.04	オクチル酸亜鉛 0.3	ジブチル錫ジラウレート 9.0
フォトクロミック 化合物 No. 量	PC-2 5.73	PC-2 9.8	PC-1 11.13	PC-1 9.54	PC-1 27.87
光吸收剤又は安定剤 又は酸化防止剤 名 称 量	LS-770 <sup>④</sup> 5.73	AO-30 <sup>④</sup> 9.8	LS-770 <sup>④</sup> 11.13	LS-770 <sup>④</sup> 9.54	LS-770 <sup>④</sup> 27.87
溶剤 名 称 量	キシレン/ジアセトン アルコール=1/1 110	MEK/t-アミルアルコール =1/1 125	MBK/ジアセトンアル コール=1/1 150	MBK/MBK/t-アミルアル コール=1/1/1 125	ジアセトンアルコール 450
Total	320.14	48.5	558.83	475.22	1481.51

注 : スピログリコール<sup>④</sup> : 三亜ガス化学製  
 3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン

アデカクオドール<sup>④</sup> : 旭電化製  
 N, N, N', N' - テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン

エポメートB-002 : 油化シェルエポキシ製  
 3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン

スミッシュールN-3200<sup>④</sup> : 住友バイエルウレタン製

IPDI-T1890/100<sup>④</sup> : Chemische Werke Hüls A.G. 製

コロネットEH<sup>④</sup> : 日本ポリウレタン製

バーノックDN-950<sup>④</sup> : 大日本インキ工業製

デスマッシュールLS-2800<sup>④</sup> : 住友バイエルウレタン製

コロネット2507<sup>④</sup> : 日本ポリウレタン製

フォトクロミック化合物No.と物質名

PC-1 : 1, 3, 3-トリメチルスピロ[インドリノ-2, 3'-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]

PC-2 : 1-(p-メトキシベンジル)-3, 3-ジメチルスピロ[インドリノ-2, 3'-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]

LS-770<sup>④</sup> : サノールLS-770<sup>④</sup>。三共製  
 ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-セバケート

AO-30<sup>④</sup> : MARK AO-30<sup>④</sup>。アデカ、アガス製

FC-430<sup>④</sup> : スリーエム製  
 フッ化アルキル鎖を有した界面活性剤

BP-300<sup>④</sup> : セリットBP-300<sup>④</sup> : 住友バイエルウレタン製セルロースアセテートブチレート

第3表 ポリウレタン被覆物の作製(その1)

被覆物No.	U-1	U-2	U-4	U-6	U-8	U-11	U-16	U-18	U-20	U-21	U-24	U-28	U-32	U-34
基板	G	G	G	G	G	AFPC	AFPC	AFPC	AFPC	AFPC	PC	PC	PC	D
塗料No.	C-1	C-4	C-10	C-18	C-22	C-2	C-10	C-14	C-22	C-22	C-3	C-12	C-22	C-2
塗布法	A	A	S	S	F	A	S	A	A	F	S	A	A	A
熱処理温度(℃)	130	130	100	100	150	130	100	100	100	130	100	110	130	130
熱処理時間(min)	10	10	30	30	30	10	30	30	30	80	50	50	60	600
膜厚(μm)	220	210	55	45	120	210	65	230	195	95	75	205	205	210

第3表 ポリウレタン被覆物の作製(その2)

被覆物No.	U-35	U-38	U-40	U-43	U-44	U-47	U-50	U-51	U-52	U-53	U-57	U-59	U-61	U-62
基板	D	D	D	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PVC	PVC	PVC	PVC	PET	PET
塗料No.	C-4	C-10	C-14	C-1	C-3	C-10	C-16	C-20	C-1	C-2	C-10	C-20	C-1	C-2
塗布法	A	S	S	A	F	S	A	A	S	S	A	S	R	R
熱処理温度(℃)	30	50	50	100	100	80	80	80	70	70	70	70	130	130
熱処理時間(min)	600	90	90	30	30	60	60	60	70	70	70	70	10	10
膜厚(μm)	210	65	50	202	197	48	200	215	43	45	220	60	156	150

第3表 ポリウレタン被覆物の作製(その3)

被覆物No.	U-63	U-64	U-67	U-69	U-73	U-76	U-82	U-84	U-88	U-91	U-92	U-95	U-97	U-99
基板	PET	PET	PET	PET	PET	HPET	HPET	HPET	HPET	CR-39 <sup>®</sup>				
塗料No.	C-3	C-4	C-10	C-12	C-22	C-4	C-10	C-12	C-22	C-1	C-2	C-16	C-20	C-22
塗布法	R	R	R	A	R	R	A	R	R	A	A	S	S	F
熱処理温度(℃)	130	130	130	130	150	110	110	110	130	110	110	120	120	128
熱処理時間(min)	10	10	10	10	20	30	30	30	30	30	30	25	25	45
膜厚(μm)	154	153	150	230	155	155	203	157	143	210	210	60	56	124

注： 塗布法については、

A : 500 μmスリットアプリケータ使用

R : ロールコーティング使用

F : フローコート

S : スプレーコート

第4表：ポリウレタン被覆物の貼合わせ

貼合わせ体No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリウレタン被覆物No.	U-2	U-2	U-28	U-2	U-28	U-67	U-79	U-79	U-79
貼合わせ面	ポリウレタン被膜	ガラス	PC面	ガラス	PC面	PET面	ポリウレタン被膜	ポリウレタン被膜	ポリウレタン被膜
他基材	H PET	H PET	D	AFPC	D	D	ガラス	D	D
貼合わせ面	ハードコートのない面	ハードコートのない面	—	防疊コートのない面	—	—	—	—	—
接着剤	なし	ポリビニルブチラール膜	デュミラン膜 <sup>①</sup>	ポリビニルブチラール膜	UV硬化ウレタンアクリレート	デュミラン膜 <sup>①</sup>	なし	なし	デュミラン膜 <sup>①</sup>
貼合わせ法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	UV硬化	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法

注：デュミラン<sup>①</sup>：武田薬品製造

## 【発明の効果】

以上の通り、本発明によれば、急速な発消色を示すフォトクロミック性を有する被覆用組成物が提供される。

代理人 弁理士 重野剛